ChinaXiv合作期刊

第 36 卷 第 1 期 中国腐蚀与防护学报 Vol.36 No.1
2016年 2 月 Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection Feb. 2016

铜合金表面巯基官能有机硅溶胶-凝胶涂层中TEOS含量对其防腐性能的影响

睢文杰[1,2] 赵文杰[2] 张 星[1] 秦立光[1,2] 彭叔森[2] 乌学东[2] 薛群基[2]

1. 中北大学材料科学与工程学院 太原 030051;
2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室 宁波 315201

摘要: 以巯基丙基三甲氧基硅烷 (MPTMS) 为有机前驱体,以正硅酸四乙酯 (TEOS) 为无机前驱体,盐酸为催化剂,经水解-缩合反应在Cu合金H62表面制备了高固含量的有机-无机杂化溶胶-凝胶涂层。利用红外光谱仪、动态光散射粒度分析仪对涂层的化学成分和溶胶粒子的平均直径进行表征,利用SEM观察涂层的表面和截面形貌,利用拉脱法附着力测试仪和电化学工作站对涂层的附着力和耐蚀性进行表征。结果表明:TEOS的加入有利于提高涂层的热稳定性。随着TEOS含量的增加,溶胶粒子的尺寸呈上升趋势,过量的TEOS会使涂层表面和内部产生孔洞和裂纹等缺陷。当TEOS和MPTMS的摩尔比为0.6时,涂层的交联密度较大且涂层缺陷较少,涂层的耐蚀性最佳。

关键词: 铜合金 溶胶-凝胶涂层 交联 耐蚀性能 热稳定性

中图分类号: TQ637 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2016)01-0052-07

Influence of TEOS Content on Anti-corrosion Property of Mercapto Functional Organic Silane Based Sol-gel Coatings on Copper Alloy Surface

SUI Wenjie[1,2], ZHAO Wenjie[2], ZHANG Xing[1], QIN Liguang[1,2], PENG Shusen[2], WU Xuedong[2], XUE Qunji[2]

1. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China

Abstract: Organic-inorganic hybrid sol-gel coatings with high solid content were prepared on copper surface by means of hydrolysis-condensation reaction. 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS), tetraethylorthosilicate (TEOS) and hydrochloric acid were used as organic precursor, inorganic precursor and catalysts respectively. The chemical composition, and the average size of sol particles and the surface- and cross section-morphology of sol-gel coatings were characterized by

定稿日期: 2015-07-15

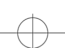
基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (2014CB643305),国家自然科学基金项目 (51202263 和 51335010),浙江省"海洋防护材料与工程技术"科技创新团队项目 (2011R50006)及宁波市自然科学基金项目 (2014A610132) 资助

作者简介: 睢文杰,女,1991 年生,硕士生

通讯作者: 赵文杰,E-mail: zhaowj@nimte.ac.cn,研究方向为海洋功能防护材料;
张星,E-mail: jmcxzx@sina.com,研究方向为金属材料改性技术

DOI: 10.11902/1005.4537.2015.109

chinaXiv:202303.10479v1



ChinaXiv合作期刊

Fourier transform infrared spectroscopy, dynamic light scattering particle size analyzer and field emission scanning electron microscopy respectively. The adhesion and corrosion performance of sol-gel coatings were investigated by pull-off adhesion tester and electrochemical workstation. The results showed that the thermo-stability of the coatings was significantly improved due to the addition of TEOS. However, the average size of sol particles increased with the increase of TEOS content. Excessive addition of TEOS can induce holes and cracks on the surface of coatings or within the coatings. The coatings owned the best corrosion resistance when the molar ratio of TEOS to MPTMS was 0.6 due to their larger crosslinking density and fewer defects.

Key words: Cu alloy, sol-gel coating, crosslinking, corrosion resistance, thermo-stability

chinaXiv:202303.10479v1

1 前言

Cu具有美丽的金属光泽，良好的导热性、导电性、延展性以及耐腐蚀性，其制成的零部件常被用于高温、高压、潮湿和腐蚀性环境中，如高炉风口、轴套、冷凝器、海水管线等，面临复杂严峻的表面防护问题[1]。为了延长其服役寿命，需要采取一定的技术手段对铜产品表面进行保护。

在金属表面防护技术中，涂层技术是一种经济有效的手段，其中溶胶-凝胶涂层具有制备方法简单、均匀度高、可通过定量掺杂其他组分以改善性能等优点。以烷基烷氧基硅烷为前驱体制备的有机硅溶胶-凝胶涂层是一种天然的有机-无机杂化涂层，兼具有机材料与无机材料的优点[2,3]，烷基烷氧基硅烷水解后的Si—OH键能与Zn，Al等金属反应形成Si—O—*M* (*M*=Zn，Al) 键，因而附着力强，但这种键难以在Cu表面形成。而巯基硅烷中的巯基则可以与Cu表面发生较强的相互作用从而与之相连。关于巯基硅烷对Cu的保护已有许多报道，但大多是直接以巯基硅烷作为缓蚀剂[4-6]或形成自组装单分子膜[7-11]，而以溶胶-凝胶法制备的巯基官能有机硅溶胶-凝胶涂层[12]固含量较低 (通常在10%以下)，这些涂层都较薄。研究[13]表明，溶胶-凝胶涂层的保护效果与其厚度和交联密度有关，固含量较高的厚膜具有更好的保护效果，而同样厚度的溶胶-凝胶涂层，交联密度越大则保护效果越好。正硅酸四乙酯 (TEOS) 的分子中含有4个可水解基团，水解后为纯的无机化合物，加入到巯基丙基三甲氧基硅烷 (MPTMS) 中可以提高溶胶-凝胶涂层的无机组分比例和交联密度，进而对涂层的性能产生影响。

本文以MPTMS为有机前驱体，以TEOS为无机前驱体，盐酸为催化剂，经水解-缩合反应及干燥固化处理在铜合金表面制备了固含量为30%的巯基官能有机硅溶胶-凝胶涂层，并考察了TEOS含量对于涂层性能的影响。

2 实验方法

2.1 涂层制备

实验材料为H62黄铜，其化学成分 (质量分数，%) 为：Zn 37，Ni 0.5，Fe 0.15，Pb 0.08，Cu余量。将其切割成20 mm×20 mm×1.5 mm的试样。铜合金样品表面用400~2000#水磨砂纸打磨并抛光，然后在丙酮中超声清洗15 min，再用去离子水清洗干净，N_2干燥。将MPTMS，TEOS和0.01 mol/L盐酸稀溶液在常温下搅拌12 h，其中盐酸稀溶液的用量为MPTMS和TEOS可水解基团数目的两倍。TEOS的用量分别为MPTMS摩尔量的0，0.4，0.6，0.8和1.0倍，对应样品涂层分别记为T0，T4，T6，T8和T10。水解完成后，用无水乙醇将溶胶溶液稀释至固含量为30%。将铜合金样品置于溶胶溶液中浸泡30 min，然后将样品提出并使其表面与水平面保持垂直状态1 min以清除残余浮液，最后将样品放入干燥箱，80 ℃干燥2 h。

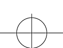
2.2 性能测试

利用Nicolet6700智能型Fourier红外光谱仪对溶胶-凝胶涂层的化学键合进行检测，利用Malvern-Nano ZS动态光散射粒度分析仪测定溶胶粒子的平均直径，利用FEI Quanta 250 FEG扫描电子显微镜 (SEM) 对样品的表面和截面形貌进行观察，利用DeFelsko拉脱法附着力测试仪测量涂层在铜合金基底上的附着力，采用YFX7/12Q-GC箱式电阻炉测试涂层的热稳定性，利用电化学工作站 (Autolab，PG-STAT302) 测试涂层在3.5% (质量分数) NaCl溶液中的电化学阻抗谱 (EIS) 和动电位极化曲线以表征其耐蚀性能，电位扫描速率为2 mV/s，EIS测试范围为10^5~10^{-2} Hz。

3 结果与讨论

3.1 红外光谱测试

图1是TEOS和MPTMS的红外光谱图。图2是



ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:202303.10479v1

涂层T0，T4，T6，T8及T10的红外光谱图。对于TEOS，2976 cm^{-1}是—CH_3的非对称伸缩振动峰，2931 cm^{-1}是—CH_2的非对称伸缩振动峰，2891 cm^{-1}是—CH_3的对称伸缩振动峰，1105，1082和966 cm^{-1}是Si—OC_2H_5的非对称伸缩振动峰，793cm^{-1}是SiO_2的非对称伸缩振动峰。对于MPTMS[14]，2942 cm^{-1}是—CH_2的不对称伸缩振动峰，2840，1191，1086和816 cm^{-1}是Si—OCH_3的非对称伸缩振动峰，2565 cm^{-1}是—SH的伸缩振动峰。由于涂层T0，T4，T6，T8及T10的化学成分是相似的，因此他们的红外吸收谱是基本一致的，其中3436 cm^{-1}处强而宽的峰是缔合—OH的伸缩振动峰，2931 cm^{-1}是—CH_2的非对称伸缩振动峰，1637 cm^{-1}是H—O—H的弯曲振动吸收峰，该峰表明涂层中有水分的存在，可能的原因是一部分TEOS水解后通过自聚合的方式生成了小分子的SiO_2，SiO_2疏松多孔的结构吸附了一部分未完全挥发掉的水分[15]。1191，1105，1086，1082，966和816 cm^{-1}处与Si—O有关的峰均消失，而在911 cm^{-1}出现了Si—OH的弯曲振动吸收峰，说明涂层样品中的巯基官能有机硅烷前驱体都发生了水解反应，而1093 cm^{-1}附近强而宽的吸收峰是Si—O—Si的非对称伸缩振动峰，说明水解后Si—OH之间发生脱水-缩合反应形成了Si—O—Si键。

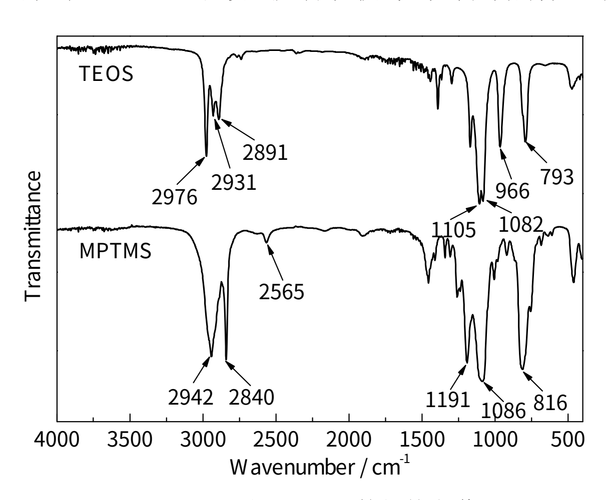


图1 TEOS和MPTMS的红外光谱

Fig.1 FTIR spectra of TEOS and MPTMS

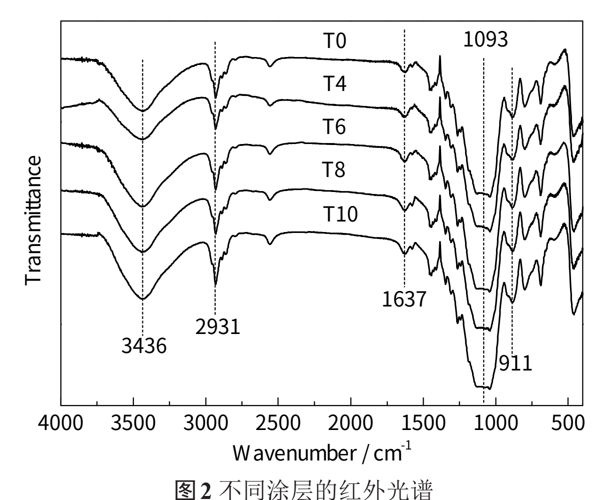


图2 不同涂层的红外光谱

Fig.2 FTIR spectra of different coatings

3.2 动态光散射粒度测试

图3是所制备T0，T4，T6，T8和T10 5种涂层的溶胶液体的动态光散射粒度尺寸测试结果。可知，这5种溶胶粒子的平均直径分别为106，148，206，260和335 nm。由此可见，溶胶粒子的尺寸随着TEOS含量的增加而增大，但并非呈线性关系。

3.3 SEM像及结合力测试

图4是T0，T4，T6，T8和T10 5种溶胶-凝胶涂层的表面形貌和截面形貌。可以看出，5种溶胶-凝胶涂层的厚度分别为19.6，20.6，20.4，20.4和20.8 μm，说明TEOS的加入并未对涂层的厚度产生显著影响。未添加TEOS的溶胶-凝胶涂层T0表面非常光滑平整 (图4a)，截面没有观察到裂纹存在 (图4b)；涂层T4表面较为光滑，偶见细小的孔洞但分布极为稀疏 (图4c)，截面没有裂纹存在 (图4d)；而涂层T6表面孔洞较涂层T4有所增多 (图4e)，但涂层截面中同样没有观察到裂纹 (图4f)；涂层T8表面孔洞分布较T6变得更加密集 (图4g)，其截面结构中出现了与涂层表面平行的裂纹；涂层T10表面孔洞分布最为密集 (图4h)，其截面处可观察到更多的平行裂纹，且这些裂纹之间的距离与T8相比呈现缩小趋势 (图4i)。由此可见，TEOS含量增加到一定程度会使溶胶-凝胶涂层的表面平整度快速下降，同时涂层截面中出现裂纹等缺陷，这是由于随着TEOS含量的增加，溶胶液体的粒子尺寸逐渐变大而造成的。另外，与携带其他官能团 (如环氧和氨基等) 的有机硅溶胶-凝胶涂层相比[16]，这5种溶胶-凝胶涂层与Cu镀层的界面结合更为紧密。利用3MCA40结构性胶

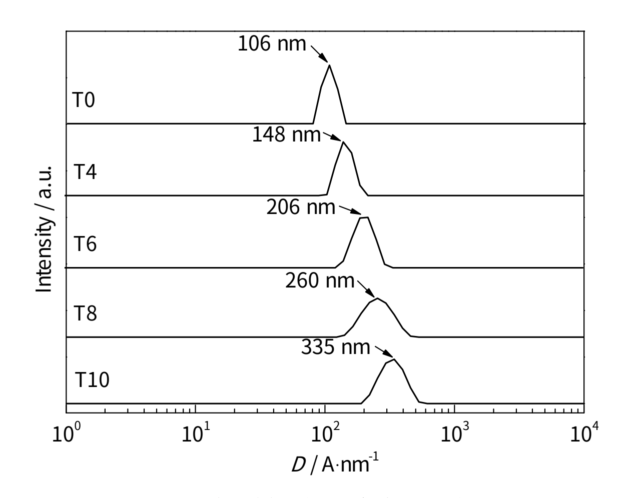
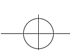


图3 涂层样品的溶胶粒子尺寸

Fig.3 Particle sizes of T0, T4, T6, T8 and T10 coatings



ChinaXiv合作期刊

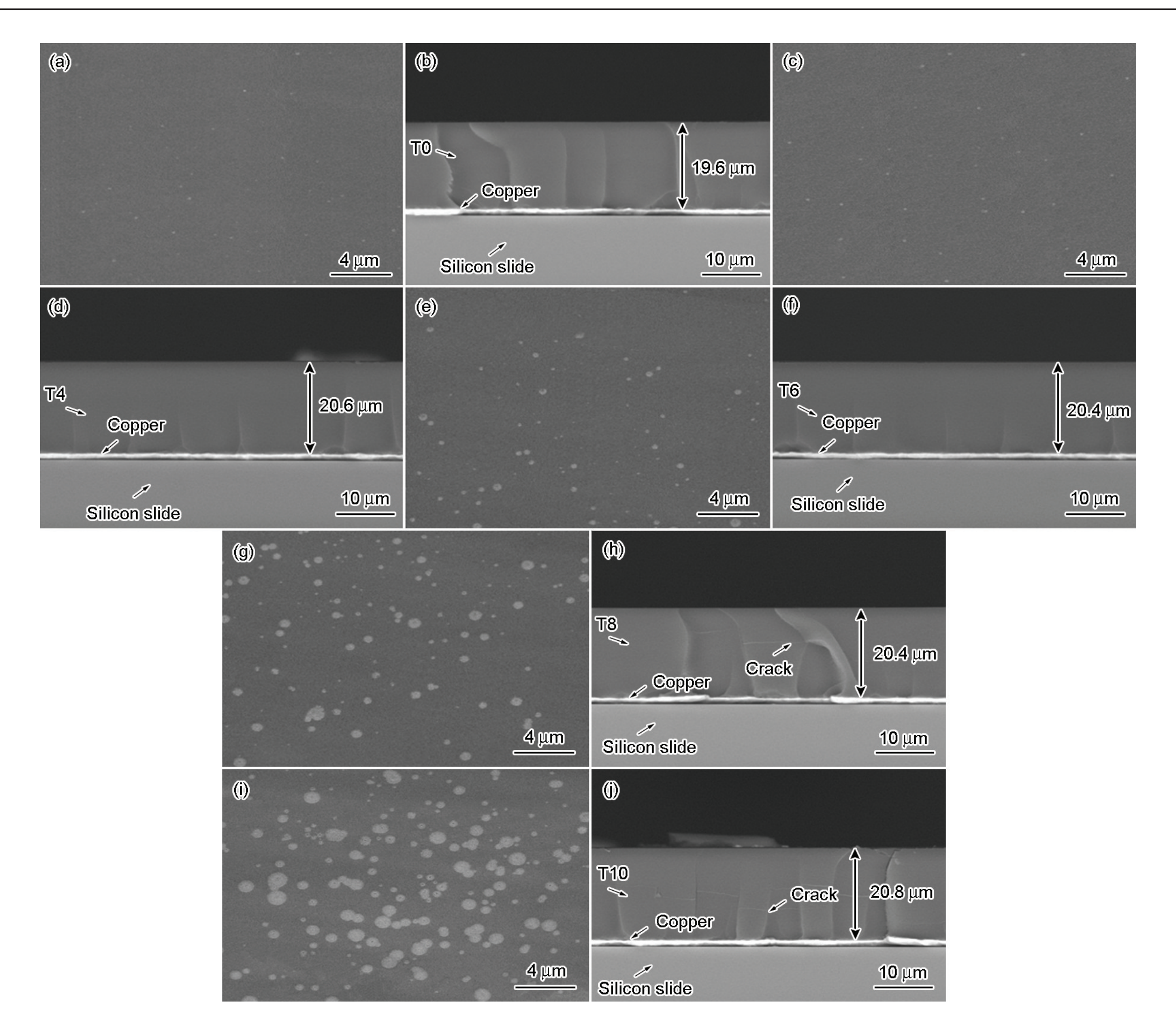


图4 溶胶-凝胶涂层的表面及截面形貌

Fig.4 Surface (a, c, e, g, i) and cross section (b, d, f, h, j) morphologies of T0 (a, b), T4 (c, d), T6 (e, f), T8 (g, h) and T10 (i, j) coatings

黏剂和DeFelsko拉脱法附着力测试仪测试涂层与Cu基底的附着力，结果见图5。5种样品的剥离强度均在约10 MPa，剥离均发生在粘结剂与涂层的结合面，与已有的报道类似[12]，说明巯基官能有机硅溶胶-凝胶涂层与Cu具有良好的附着力。

3.4 热稳定性测试

图6从左到右依次是未涂覆以及涂覆有T0，T4，T6，T8和T10涂层的铜合金样品，烘烤前以及在300 ℃下烘烤1 h后的照片。可以看出，烘烤之后的裸铜合金样品表面发生了明显的氧化变色现象，T0涂层涂覆的样品表面发生了明显的氧化脱皮变色现象，而T4，T6，T8和T10涂层涂覆的样品表面颜色没有发生明显改变，涂层基本保持完整。说明TEOS的加入有利于增强巯基官能有机硅溶胶-凝胶的热稳定性。这是因为TEOS的加入不仅提高了溶胶-凝胶涂层的交联密度，而且部分TEOS水解后通过自聚合的方式生成的SiO_2无机网络结构对分子链的热运动也产生了阻碍作用。

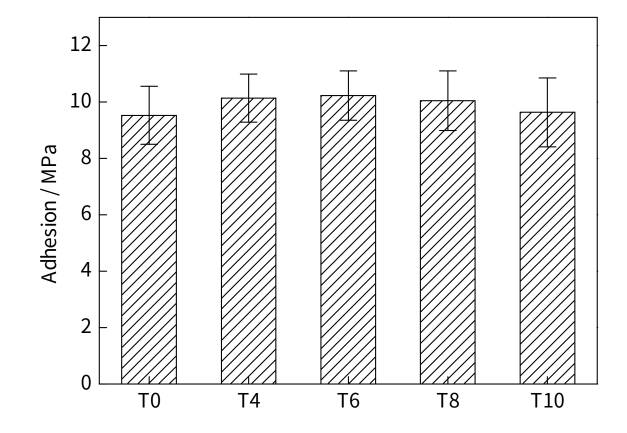


图5 溶胶-凝胶涂层与Cu基底的附着力

Fig.5 Adhesion of sol-gel coatings on copper

3.5 耐蚀性能

图7为未涂覆及涂覆T0，T4，T6，T8和T10涂层的铜合金样品在3.5%NaCl溶液中的动电位极化曲线。表1是由该极化曲线获得的电化学参数，其中

chinaXiv:202303.10479v1

ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:202303.10479v1

腐蚀电压和腐蚀电流密度根据Tafel法计算获得，而保护效率 (η) 通过下式[17]计算获得：

$$\eta = \frac{I^0_{corr} - I_{corr}}{I^0_{corr}} \times 100\% \quad (1)$$

其中，I^0_{corr} 和 I_{corr} 分别表示未涂覆铜合金样品以及涂覆溶胶-凝胶涂层的铜合金样品的腐蚀电流密度。

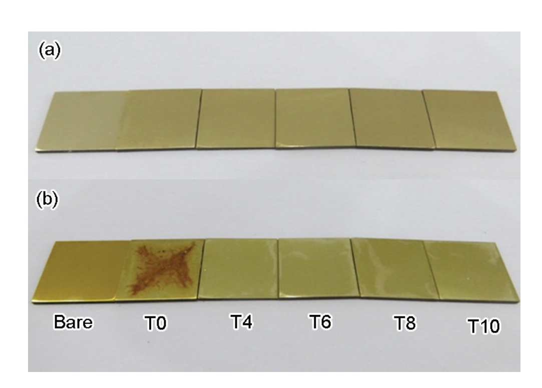


图6 烘烤前后铜合金样品的宏观形貌

Fig.6 Photos of copper samples before (a) and after (b) baking test

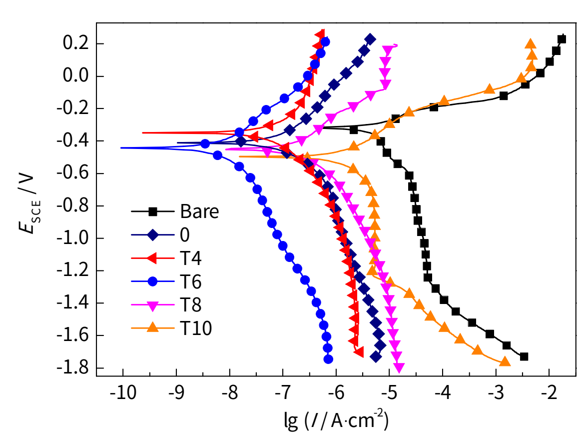


图7 未涂覆及涂覆溶胶-凝胶涂层的铜合金样品在3.5% NaCl溶液中的动电位极化曲线

Fig.7 Potentiodynamic polarization curves of bare and covered with different coatings copper samples in 3.5%NaCl solution

表1 由极化曲线获得的未涂覆及涂覆溶胶-凝胶涂层的铜合金试样的电化学参数

Table 1 Electrochemical parameters obtained from polarization curves of the bare copper and sol-gel coatings covered samples

Sample	I_{corr} / A·cm^{-2}	E_{corr} / mV	η / %
Bare	2.250×10^{-6}	-327	---
T0	5.964×10^{-9}	-412	99.73
T4	4.251×10^{-9}	-352	99.81
T6	5.360×10^{-10}	-445	99.97
T8	1.492×10^{-8}	-451	99.34
T10	2.952×10^{-7}	-498	86.88

根据文献[18]报道，对有涂层涂覆的金属试样进行Tafel分析会受到涂层引起的电阻压降和极化等影响，但从该方法获得的腐蚀电流密度则可用来对涂层的防腐效果进行定性比较分析[19]。未涂覆以及涂覆T0，T4，T6，T8和T10涂层的铜合金样品的腐蚀电流密度分别为2.250×10^{-6}，5.964×10^{-9}，4.251×10^{-9}，5.36×10^{-10}，1.492×10^{-8}和2.952×10^{-7} A·cm^{-2}，从小到大排列依次为：T6<T4<T0<T8<T10<未涂覆试样，其中涂层T6的腐蚀电流密度最小，具有最佳的保护效果，而涂层T8和T10的腐蚀电流密度均小于未添加TEOS的涂层T0的。涂层保护效率从小到大排列依次为：T10<T8<T0<T4<T6，与腐蚀电流密度的规律性一致。

图8是未涂覆以及被T0，T4，T6，T8和T10涂层涂覆的铜合金样品在3.5%NaCl溶液中的Bode图。通常情况下采用低频区的阻抗值来表征涂层的耐腐蚀性能，从图8a可以看出，在10 mHz处，未涂覆及涂覆T0，T4，T6，T8和T10涂层的铜合金样品的阻抗值分别为6.84，285.97，888.27，1247.38，196.30和156.70 kΩ·cm^2。其中T6和T4样品的阻抗值分别是T0样品的3.1和4.4倍，而T8和T10样品的阻抗值均

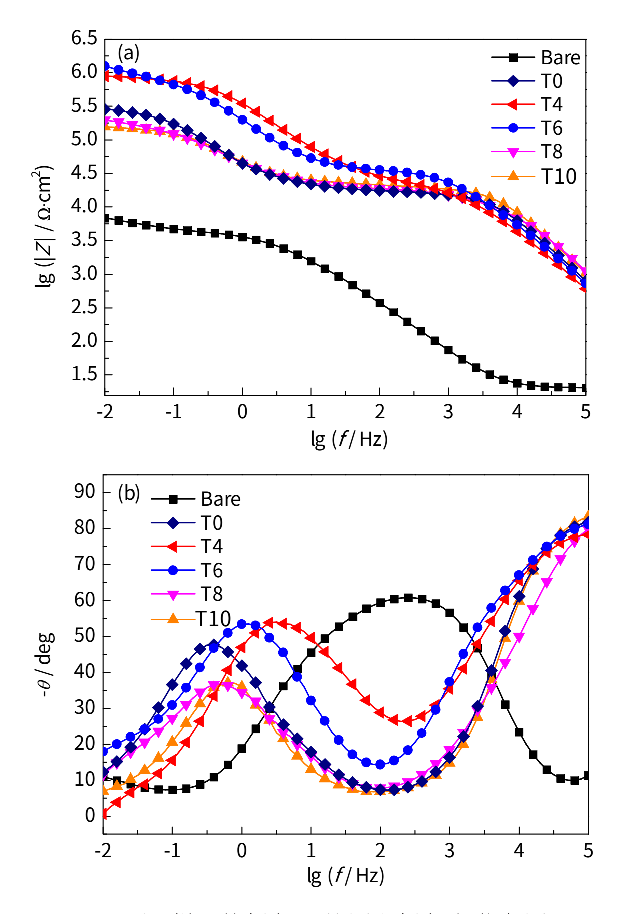


图8 不同样品的频率-阻抗图和频率-相位角图

Fig.8 Impedance (a) and phase angle (b) plots of different samples

ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:202303.10479v1

小于T0样品的，说明TEOS的适量加入能提高巯基官能有机硅溶胶的耐蚀性能，而过量的加入反而使其耐蚀性能下降，这与动电位极化曲线的结果一致。从图8b中可以看出，每种溶胶-凝胶涂层对应的曲线都含有两个相位角峰，这表明溶胶-凝胶体系中含有两个时间常数。其中，高频区的相位角峰对应的是溶胶-凝胶涂层，低频区的相位角峰对应的是Cu基底表面的腐蚀过程。

图9是样品的Nyquist图。可以看出，未涂覆铜合金样品的Nyquist曲线是由一段圆弧和一段约45°线段组成，这与已有的报道[20, 21]是相似的，线段存在说明了样品表面的电化学反应过程是由物质扩散来控制的[22]。此外，每种溶胶-凝胶涂层的Nyquist曲线均由两段圆弧组成，低频段圆弧对应的是Cu基底与NaCl溶液界面的阻抗。其中，低频区的阻抗模量值比较接近，而在高频区，样品T4和T6的阻抗模量值要远大于未添加TEOS的T0样品，其中T6样品的阻抗模量值最大，耐蚀效果最好。而T8和T10样品的阻抗模量值小于T0的，这说明TEOS的适量添加有助于提高溶胶-凝胶的耐蚀性，过量添加反而会起到相反效果。采用ZSimpWin软件对阻抗数据进行拟合，建立了相应的等效电路模型，见图10。其中，R_S为参比电极和工作电极之间的溶液电阻，Q_{dl}表示Cu基底表面/NaCl溶液界面的电容，R_{ct}表示Cu基底表面/NaCl溶液界面的电荷传递电阻，W表示Warburg电阻，Q_{film}表示溶胶-凝胶涂层的电容，R_{film}表示溶胶-凝胶涂层的电阻。等效电路中各元件的值在表2中给出，通过计算极化电阻R_p来表征溶胶-凝胶涂层的耐蚀性，R_p的计算公式如下：

$$R_p = R_{film} + R_{ct} \tag{2}$$

根据表2的数据对所有样品的R_p进行计算并比较，可以得出T6样品的R_p最大，具有最佳的保护效果。

以上对动电位极化曲线和EIS谱的分析，可以得出5种溶胶-凝胶涂层的耐蚀性能排列依次为：T10＜T8＜T0＜T4＜T6，可能的原因是，随着TEOS含量的增多，溶胶-凝胶涂层的交联密度增加，增强了涂层的物理隔绝效果；但TEOS加入过量会导致溶胶的粒子尺寸过大，从而在涂层表面以及涂层内部产生孔洞和裂纹等缺陷，降低了涂层的物理隔绝效果。在TEOS和MPTMS的摩尔比为0.6时，涂层的耐蚀性最佳，这是因为该比例下涂层的交联密度较大且涂层缺陷较少，物理隔绝效果最佳。

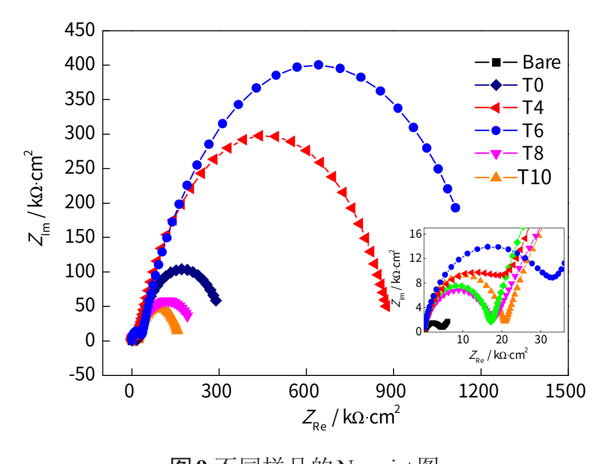


图9 不同样品的Nyquist图

Fig.9 Nyquist plots of different samples

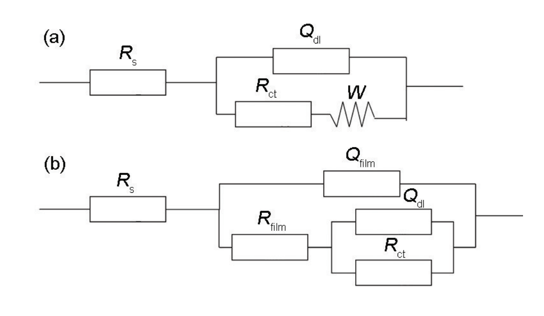


图10 EIS数据拟合等效电路

Fig.10 Equivalent circuits for EIS data fitting: (a) bare copper, (b) sol-gel coatings

表2 阻抗谱等效电路各元件的值

Table 2 Values of various elements in equivalent circuits used for EIS data fitting

Electrode	Q_{film} / $\Omega^{-1}\cdot s^n\cdot cm^{-2}$	n_{film}	R_{film} / $\Omega\cdot cm^2$	Q_{dl} / $\Omega^{-1}\cdot s^n\cdot cm^{-2}$	n_{dl}	R_{ct} / $\Omega\cdot cm^2$	W / $\Omega^{-1}\cdot s^{0.5}\cdot cm^{-2}$	Equivalent / circuit
Bare	---	---	---	2.238×10^{-5}	0.8	4.382×10^{3}	1.652×10^{-3}	$R(Q(RW))$
T0	5.324×10^{-7}	0.9235	1.704×10^{4}	6.485×10^{-6}	0.7462	3.128×10^{5}	---	$R(Q(R(QR)))$
T4	1.797×10^{-8}	0.8524	2.330×10^{4}	5.916×10^{-7}	0.7565	8.752×10^{5}	---	$R(Q(R(QR)))$
T6	1.290×10^{-9}	0.8638	3.400×10^{4}	1.360×10^{-6}	0.7454	1.205×10^{6}	---	$R(Q(R(QR)))$
T8	1.089×10^{-8}	0.8	1.746×10^{4}	8.126×10^{-6}	0.6515	2.079×10^{5}	---	$R(Q(R(QR)))$
T10	3.567×10^{-9}	0.9338	2.054×10^{4}	6.690×10^{-6}	0.7449	1.440×10^{5}	---	$R(Q(R(QR)))$

ChinaXiv合作期刊

4 结论

(1) 采用溶胶-凝胶法在H62铜合金表面制备了固含量为30%且TEOS含量不同的巯基官能有机硅溶胶-凝胶涂层。有机前驱体MPTMS和无机前驱体TEOS均发生了水解缩合反应，且部分TEOS水解后通过自聚合的方式生成了小分子的SiO_2掺杂在有机硅溶胶-凝胶涂层中。

(2) 随着TEOS含量的增加，溶胶粒子尺寸呈上升趋势，但二者并非呈线性关系。TEOS加入过量时，涂层表面和内部会产生孔洞和裂纹等缺陷。

(3) TEOS的加入有利于提高溶胶-凝胶涂层的热稳定性，当TEOS和MPTMS的摩尔比为0.6时，涂层的交联密度较大且涂层缺陷较少，涂层的耐蚀性最佳。

参考文献

[1] Wu J, Li X G, Dong C F, et al. Initial corrosion behavior of copper and brass in tropical maritime atmospheric environment [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2012, 32(1): 70
(吴军, 李晓刚, 董超芳等. 紫铜T2和黄铜H62在热带海洋大气环境中早期腐蚀行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(1): 70)

[2] Peng S S, Zeng Z X, Han J, et al. Progress of anticorrosion of silane based sol-gel coating [J]. Mater. China, 2014, 33(2): 77
(彭叔森, 曾志翔, 韩金等. 有机硅溶胶-凝胶防腐蚀涂层研究进展 [J]. 中国材料进展, 2014, 33(2): 77)

[3] Song S F, Hu D D, Shen S K, et al. Research progress of self-assembly behavior of organosiloxane during sol-gel process [J]. Chem. Ind. Eng. Prog., 2014, 33(8): 2101
(宋少飞, 胡道道, 沈淑坤等. 溶胶-凝胶过程中有机硅氧烷的自组装行为研究进展 [J]. 化工进展, 2014, 33(8): 2101)

[4] Beccaria A M, Bertolotto C. Inhibitory action of 3-trimethoxysilylpropanethiol-1 on copper corrosion in NaCl solutions [J]. Electrochim. Acta, 1997, 42(9): 1361

[5] Tremont R, Cabrera C R. Electrochemical and surface analysis study of copper corrosion protection by 1-propanethiol and propyltrimethoxysilane: A comparison with 3-mercaptopropyltrimethoxysilane [J]. J. Appl. Electrochem., 2002, 32(7): 783

[6] Zhang L, Li S Y, Fan H Q, et al. Corrosion resistance of brass modified with self-assembled silane films in NaCl solution [J]. Electroplat. Finish., 2011, 30(12): 48
(张琳, 李淑英, 范洪强等. 黄铜表面硅烷自组装膜在氯化钠溶液中的耐蚀性 [J]. 电镀与涂饰, 2011, 30(12): 48)

[7] Fan H Q, Li S Y, Zhao Z C, et al. Inhibition of brass corrosion in sodium chloride solutions by self-assembled silane films [J]. Corros. Sci., 2011, 53(12): 4273

[8] Chen M A, Lu X B, Guo Z H, et al. Influence of hydrolysis time on the structure and corrosion protective performance of (3-mercaptopropyl) triethoxysilane film on copper [J]. Corros. Sci., 2011, 53(9): 2793

[9] Lu X B, Guo Z H, Huang R, et al. Preparation of a (3-Mercaptopropyl) triethoxysilane film on copper and its corrosion protective performance [J]. Acta Phys.-Chim. Sin., 2011, 27(1): 108
(路学斌, 郭照辉, 黄荣等. 紫铜表面3-巯丙基三乙氧基硅烷薄膜的制备与耐蚀性能 [J]. 物理化学学报, 2011, 27(1): 108)

[10] Huang L, Lin K F, Yang F Z, et al. Structure and corrosion electrochemical properties of self-assembled (3-mercaptopropyl) trimethoxysilanefimls on copper electrode [J]. Electrochemistry, 2005, 11(2): 188
(黄令, 林克发, 杨防祖等. 铜电极表面硅烷膜的自组装及其性能研究 [J]. 电化学, 2005, 11(2): 188)

[11] Zhang L, Qian J H, Yu Z H. Characterization and corrosion inhibition ability of self-assembled γ-mercaptopropyltrimethoxysilane [J]. J. Bohai Univ. (Nat. Sci. Ed.), 2011, 32(4): 340
(张蕾, 钱建华, 俞卓汗. γ-巯基丙基三甲氧基硅烷自组装膜的制备及其防腐蚀性能 [J]. 渤海大学学报 (自然科学版), 2011, 32(4): 340)

[12] Peng S S, Zeng Z X, Zhao W J, et al. Performance evaluation of mercapto functional hybrid silica sol-gel coating on copper surface [J]. Surf. Coat. Technol., 2014, 251: 135

[13] Peng S S, Han J, Zhao W J, et al. The protection and degradation behaviors of mercapto functional sol-gel coating on copper surface [J]. J. Electrochem. Soc., 2015, 162(4): C1

[14] Zucchi F, Grassi V, Frignani A, et al. Inhibition of copper corrosion by silane coatings [J]. Corros. Sci., 2004, 46(11): 2853

[15] Chen G, Liu G M, Yao J, et al. Influence of TEOS content on property of silicone/SiO_2 hybrid coatings [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2010, 22(5): 418
(陈刚, 刘光明, 姚敬等. TEOS含量对有机硅/SiO_2杂化涂层性能的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(5): 418)

[16] Peng S S, Zeng Z X, Zhao W J, et al. Synergistic effect of thiourea in epoxy functionalized silica sol-gel coating for copper protection [J]. Surf. Coat. Technol., 2012, 213: 175

[17] Rao B A, Lqbal M Y, Sreedhar B. Self-assembled monolayer of 2-(octadecylthio) benzothiazole for corrosion protection of copper [J]. Corros. Sci., 2009, 51(6): 1441

[18] Öncül A, Çoban K, Sezer E, et al. Inhibition of the corrosion of stainless steel by poly-N-vinylimidazole and N-vinylimidazole [J]. Prog. Org. Coat., 2011, 71(2): 167

[19] Roussi E, Tsetsekou A, Tsiourvas D, et al. Novel hybrid organo-silicate corrosion resistant coatings based on hyperbranched polymers [J]. Surf. Coat. Technol., 2011, 205(10): 3235

[20] Wang P, Liang C H, Wu B, et al. Protection of copper corrosion by modification of dodecanethiol self-assembled monolayers prepared in aqueous micellar solution [J]. Electrochim. Acta, 2010, 55(3): 878

[21] Huang L, Lin K F, Yang F Z, et al. Corrosion resistance of copper surface modified with (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane in NaOH solution [J]. Mater. Prot., 2005, 38(11): 18
(黄令, 林克发, 杨防祖等. 铜表面修饰硅烷膜在碱性溶液中的耐蚀性能研究 [J]. 材料保护, 2005, 38(11): 18)

[22] Kear G, Barker B D, Walsh F C. Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media-A critical review [J]. Corros. Sci., 2004, 46(1): 109

chinaXiv:202303.10479v1

